

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-004473

(43)Date of publication of application : 11.01.1984

(51)Int.Cl.

B05D 7/00

C04B 41/32

C08L 27/12

(21)Application number : 57-109829

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1982

(72)Inventor : HIGAKI HIROMICHI
MIYAZAKI NOBUYUKI

(54) PAINTING AND FINISHING METHOD OF CEMENT BASE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve remarkably the durability of a painting finish, by using a finishing material consisting of a compsn. contg. a specific fluoropolymer.

CONSTITUTION: A fluoropolymer which has a curing section, has 0.05W2.0dl/g intrinsic viscosity measured at 30°C in tetrahydrofuran, and is soluble in a solvent is used. A curing agent having a polyfunctional compd. having reactivity with the curing section of the fluoropolymer is compounded with such compsn. at 0.1W100pts.wt. based on 100pts.wt. the polymer. A coloring material is further used therewith at 5W500pts.wt. based on 100pts.wt. the fluoropolymer, whereby the decorativeness of the product to be finish painted on the base material through an intermediate layer is improved, and the deterioration in the intermediate layer owing to UV transmission occuring in a coloring and shielding effect is prevented.

⑫ 特許公報(B2)

昭62-16141

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和62年(1987)4月10日

B 05 D 7/00

D-7258-4F

C 04 B 7/24

L-7258-4F

C 08 L 27/12

7412-4G

7602-4J

発明の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 セメント系基材の塗装仕上げ方法

⑯特 願 昭57-109829

⑰公 開 昭59-4473

⑱出 願 昭57(1982)6月28日

⑲昭59(1984)1月11日

⑳発 明 者 松 垣 宏 道 横浜市南区六ツ川3-76-1

㉑発 明 者 宮 崎 信 幸 横浜市鶴見区東寺尾東台2-27

㉒出 願 人 旭 硝 子 株 式 会 社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉓代 理 人 弁 理 士 内 田 明 外1名

審 査 官 田 中 久 直

1

2

㉔特許請求の範囲

1 セメント系基材に中間層を介して仕上材の硬化塗膜を形成せしめてなる塗装仕上げ方法において、仕上材として、硬化部位を有し、テトラヒドロフラン中30℃で測定される固有粘度が0.05～2.0dl/gである溶剤可溶型の含フッ素重合体と、該重合体100重量部に対し0.1～100重量部の硬化剤と、同じく5～500重量部の割合の着色材とを溶剤に溶解もしくは分散せしめてなる組成物を使用することを特徴とするセメント系基材の塗装仕上げ方法。

2 硬化部位が水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、酸アミド基、エステル基、不飽和結合、活性水素およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 含フッ素重合体がフルオロオレフィンと炭化水素系のビニルエーテルとの共重合体であつて、フルオロオレフィンおよびビニルエーテルに基づく単位をそれぞれ30～70モル%および70～30モル%含有しかつヒドロキシアルキルビニルエーテルあるいはグリシジルビニルエーテルに基づく単位を30モル%以下の割合で含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 組成物が常温硬化型である特許請求の範囲第1項記載の方法。

5 硬化剤がジイソシアナートまたはチタンアルコキシドである特許請求の範囲第1項記載の方

法。

6 着色材が無機系顔料である特許請求の範囲第1項記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明はセメント系基材の塗装仕上げ方法に関するものであり、さらに詳しくは、特定の含フッ素重合体を含有する組成物からなる仕上材を使用する耐久性の改善されたセメント系基材の塗装仕上げ方法に関するものである。

コンクリート、石綿スレート、ケイ酸カルシウム系材料、石膏・スラグ系材料のごときセメント系材料は建材等の分野で広く使用されており、主に美粧性付与の目的で、その表面に中間層を介して仕上材の硬化塗膜を形成せしめる塗装仕上げ方法が知られている。

従来かかる仕上材としてはアクリルウレタン系塗料、アクリルメラミン塗料、ポリエステル塗料、熱可塑性アクリル樹脂塗料等が使用されてきたが、これらを使用する場合には、基材からのアルカリ分の滲出、日光および風雨の作用などにより、仕上材塗膜のヒビ割れ、フクレさらには剝離・脱落などの問題が生じ美粧性が損われるため頻繁な塗り替えが必要となるという欠点があつた。

本発明者らは、上記問題点の認識のもとに鋭意研究を重ねた結果、特定の含フッ素重合体を含有する組成物からなる仕上材を使用することによ

3

り、塗装仕上の耐久性が著るしく改善されることを見出した。

かくして本発明は上記知見に基づいて完成されたものであり、セメント系基材に中間層を介して仕上材を硬化塗膜を形成せしめてなる塗装仕上げ方法において、仕上材として、硬化部位を有しテトラヒドロフラン中30°Cで測定される固有粘度が0.05~2.0dl/gである溶剤可溶型の含フツ素重合体と、該重合体100重量部に対し0.1~100重量部の割合の硬化剤と、同じく5~500重量部の割合の着色材とを溶剤に溶解もしくは分散せしめてなる組成物を使用することを特徴とするセメント系基材の塗装仕上げ方法を新規に提供するものである。

本発明においては、仕上材として、特定の含フツ素重合体を含有する組成物を使用することが重要である。含フツ素重合体は硬化部位を有し、テトラヒドロフラン中30°Cで測定される固有粘度が0.05~2.0dl/g、好ましくは0.07~0.8dl/gであり溶剤可溶型のものである。硬部部位をもたないものでは塗膜の耐久性が乏しく、また固有粘度が低すぎるものは塗膜の機械的強度が低下し、一方高すぎるものは組成物の粘度の面から溶液濃度を低くせざるを得なくなる傾向を生じ施工性が損われるのでともに好ましくない。さらに溶剤不溶性のものは均質な塗膜が形成されないので適用できない。

本発明において含フツ素重合体としては、付加重合体系のものに加えて縮重合体系のものも使用可能である。付加重合体系のものとしては、含フツ素不飽和化合物の付加重合体あるいは付加共重合体であつて、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、酸アミド基、エステル基、不飽和結合、活性水素、ハロゲン等の硬化部位を含有するもの、また縮重合体系のものとしては、含フツ素二官能性基を有するエポキシ樹脂あるいはフツ素を含有するジオール、二塩基酸、同無水物、ジイソシアナート等の縮合物でエステル結合、ウレタン結合、尿素結合等を形成するものなどが例示される。

かかる含フツ素重合体としては、硬化塗膜の耐候性、機械的特性、入手の容易性等の面からフルオロオレフィンと炭化水素系のビニルエーテル類との共重合体のごとき付加重合体系のものが好ま

4

しく採用可能である。

本発明において好適に使用可能なフルオロオレフィン-ビニルエーテル系共重合体としては、フルオロオレフィンおよびビニルエーテルに基く単位をそれぞれ30~70モル%および70~30モル%含有するものが例示され、好ましいフルオロオレフィン成分としては、テトラフルオロエチレンおよびクロロトリフルオロエチレンが、また好ましいビニルエーテル成分としては、炭素数2~8程度の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を含有するアルキルビニルエーテルが例示される。

また、かかる共重合体において硬化部位を与える共単量体としては、ヒドロキシアルキルビニルエーテルあるいはグリシジルビニルエーテルのごとき官能基含有ビニルエーテル類が好ましく採用可能である。

上記のごとき共重合体は、所定割合の単量体混合物に重合媒体の共存下あるいは非共存下に重合開始剤あるいは電離性放射線などの重合開始源を作用せしめて共重合反応を行わしめることによつて製造可能である。

本発明において含フツ素重合体を含有する組成物には含フツ素重合体の硬化部位と反応性を有する多官能性化合物などの硬化剤が該重合体100重量部に対して0.1~100重量部、好ましくは0.5~50重量部の割合で配合される。これに加えて適宜硬化助剤もしくは硬化触媒を配合することができる。

例えば、硬化部位が水酸基である含フツ素重合体に対しては、組成物を常温硬化型とする場合には、ジイソシアナートあるいはチタンアルコキシドが硬化剤として好ましく採用可能である。また該組成物を加熱硬化型とする場合には、通常の熱硬化アクリル塗料に用いられているがごときメラミン硬化剤、尿素樹脂硬化剤、多塩基酸硬化剤等が硬化剤として有効である。ここで、メラミン硬化剤としては、ブチル化メラミン、メチル化メラミン、エポキシ変性メラミン等が例示され、用途に応じて0~6の各種変性度のものが使用可能であり、自己縮合度も適宜選ぶことができる。尿素樹脂としては、メチル化尿素、ブチル化尿素等が例示される。また多塩基酸硬化剤としては、長鎖脂肪族ジカルボン酸類、芳香族多価カルボン酸類あるいはその無水物、ブロック多価イソシアナ

ト類等が有用である。メラミンあるいは尿素系硬化剤の使用にあつては、酸性触媒の添加によつて硬化を促進することもできる。他の例として、含フッ素重合体の硬化部位がエポキシ基である場合には、アミン類、カルボン酸類、フェノール類、アルコール類等が硬化剤として有効であり、この場合、多ヒドロキシ化合物特に非芳香族ジオールが硬化助剤として有用である。

かかる硬化系は基材の種類に応じて適宜選定することが望ましい。例えばコンクリート構造物の塗装仕上げの場合のごとく現場施工を行う場合には常温硬化型の硬化系が好ましく採用され、石綿スレート板の塗装仕上げのごとく主に工場施工が行われる場合には加熱硬化型の硬化系も問題なく採用可能となる。

本発明においては、前記組成物に含フッ素重合体100重量部当たり5～500重量部、好ましくは10～200重量部の割合の着色材を含有せしめることが重要である。かかる着色材の使用により、美粧性付与の目的が達成されるとともに、その隠蔽作用に基づき太陽光中の紫外線の透過による中間層の劣化が防止され、塗装仕上げの耐久性の改善が達成される。

着色材の使用量が少なすぎる場合には添加効果が発揮され難くなり、また多すぎる場合には、塗膜の脆化をもたらす耐久性が低下するのでともに好ましくない。

ここで着色材としては、フタロシアニンブルーのごとき有機系のものも使用可能であるが、退色防止の観点からは無機系顔料、就中焼成顔料が好ましくは採用可能である。

本発明において中間層は、仕上剤塗膜とセメント系基材の接着媒体としての働きをなすとともに基材表面の目詰め、基材からのアルカリ成分の滲出防止等の機能を果すものであり、従来からかかる用途に使用されているエポキシ樹脂塗料、フェノールアルキッド樹脂塗料、合成ゴム塗料等に加えて、エチレン-酢酸ビニル共重合体塗料、塩化ビニル共重合体ゾル塗料、ウレタン変性エポキシ樹脂塗料等も好ましく採用可能である。

かかる中間層としては、基材上に上記のごとき被覆層を一層設けた単層の場合ばかりでなく、基材に直接接触する部分に上記のごとき材質の基層を設け、さらにその上にセメントを含有したエポ

キシ樹脂塗料、熱可塑性アクリル樹脂塗料等の層を設けたり、あるいは、同様の基層上に石灰石砂、けい砂等の細骨材や、クレー、タルク等の充填材を配合したエポキシ樹脂塗料、熱可塑性アクリル塗料等よりなる模様形成層を設けるなどして複層構造とする場合も含まれる。

本発明方法によれば、耐久性に優れた塗装仕上げが可能となり、特に窯業建材の分野における利用価値は極めて大きい。

つぎに、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1

クロトリフルオロエチレン、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキブチルビニルエーテルの含有モル比が50, 40, 10%であり、水酸基価が50mg KOH/g、テトラヒドロフラン中30°Cで測定される固有粘度が0.23dl/gである含フッ素重合体を使用し、下記に示す組成の白色塗装組成物を調製した。

上記含フッ素重合体	100重量部
酸化チタン	42 "
キシレン/メチルイソブチルケトン	
50/50混合溶媒	200 "

上で得られた白色塗料組成物にイソシアナート系硬化剤（日本ポリウレタン製：コロネートEH）18重量部を加え均一に混合した後、予め下記の塗料を塗布し複層構造の中間層を形成せしめた厚さ6mmのスレート板に、スプレーマシーンで塗装した。室温下で1週間放置後後述する各種塗膜性能試験に供したが、各試験において塗膜異常が認められず耐久性にすぐれた塗装仕上げ方法であることが確認された。

〔中間層の形成〕

第一層：エチレン-酢酸ビニル共重合体塗料の塗膜

第二層：60重量%のセメントを配合したエポキシ樹脂エマルジョン塗料

〔塗膜性能試験〕

(1) 促進耐候性試験

(JIS A 1415に準拠)

サンシャインウエーザーメータ

ブラックパネル温度 63°C

湿度 50%RH

水スプレー 1時間に12分間連続スプレー

7

8

(2) 温冷繰り返し試験
(JIS A 6910に準拠)

サイクル	水中浸漬	18時間
	低温放置(-20°C)	3
	高温放置(50°C)	3

5

(3) 耐アルカリ性試験

飽和消石灰水溶液中に浸漬

(4) 光沢

60° - 60° 鏡面反射率

実施例2~8および比較例1~2

第1表および第2表に記載した構成要素で塗膜を形成し、各種性能試験に供した結果を第3表に示す。本発明によるセメント系基材の塗料仕上げ方法は、従来の方法に比しすぐれていることが確認された。

第 1 表

番 号		基 材	中 間 層		仕上材	
			材質	膜 厚 μm	組成	膜厚 μm
実 施 例	1	A	F/G	10/1000	J	40
	2	B	F/G	10/1000	J	40
	3	C	F/G	10/1000	J	40
	4	D	H	15	J	40
	5	E	F	15	J	40
	6	A	H	15	K	20
	7	A	H	15	L	20

20

25

第 2 表

略号	重 合 体		硬 化 剤	
	組 成	固有粘度	種 類	量(Phr)
J	実施例1に同じ	同左	同 左	同左
K	クロトリフルオロエチレン、シクロヘキシルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテルのモル比52、10、38%の共重合体	0.19	ジメチルシクロヘキシルアミン塩酸塩	1
L	HOCH ₂ (CF ₂) ₄ CH ₂ OHとエピクロルヒドリンの縮合体	0.11	イソシアナート系 (住友バイエル製:デイスモジュールN)	14

番 号		基 材	中 間 層		仕上材	
			材質	膜 厚 μm	組成	膜厚 μm
	8	A	H	15	M	20
比較 例	1	A	H	15	N	60
	2	B	F/G	10/1000	N	60

略号説明

A: スレート板

B: コンクリート板

C: 硝子繊維強化コンクリート板

D: 石膏スラグ板

E: 軽量コンクリート板

F: エチレン-酢酸ビニル共重合体

G: 60重量%セメント配合エポキシ樹脂

H: エポキシ樹脂

J~N: 第2表参照

略号	重 合 体		硬 化 剤	
	組 成	固有粘度	種 類	量(Phr)
M	実施例Iに同じ	同左	メラミン系(三井東 庄製:サイメル303)	6
N	アクリルウレタン樹脂 水酸基価 55mgKOH/g	—	実施例Iに同じ	20

J~Nの全例において着色材については実施例Iと同様である。

第 3 表

番号		促 進 耐 候 性 試 験				温冷サイクル		耐アルカリ	
		曝露時間 (hrs)	光沢保 持率 (%)	変退色 (黄色度)	外 観	(サイ クル)	結 果	(日)	結 果
実 施 例	1	1000	102	3	異 常 ナ シ	2	異 常 ナ シ	7	異 常 ナ シ
		2000	105	4	//	4	//	10	//
		4000	93	4	//	10	//	15	//
	2	4000	91	4	//	10	//	15	//
	3	4000	90	4	//	10	//	15	//
	4	4000	93	4	//	10	//	15	//
	5	4000	89	4	//	10	//	15	//
	6	2000	98	4	//	4	//	7	//
	7	4000	91	4	//	10	//	15	//
		2000	94	4	//	4	//	7	//
		4000	86	4	//	10	//	15	//
	8	4000	86	4	//	10	//	15	//
比 較 例	1	1000	65	10	異 常 ナ シ	2	微小フクレ発生	7	ワレ 発 生
		2000	14	28	微小ワレ発生	4	フ ク レ 多 シ	10	フクレ発生
	2	1000	59	9	異 常 ナ シ	2	異 常 ナ シ	7	フクレ発生
		2000	17	21	微小ワレ発生	4	フ ク レ 発 生	10	//

実施例 9

実施例6において着色材として42phrの酸化チ
タンにかえて、25phrの酸化チタンと25phrの黄 35 た。
色焼成顔料を使用する以外は同様の試験を行ない

実施例6 とほぼ同様の結果を得た。この場合促進
耐候試験4000時間後の色差 ΔE は2にすぎなかつ